

Tanulmány a kalcium ionok kicserélődéséről agyagásványok kalciumszármazékaiban

S. K. DE és R. K. JAIN

Allahabadi Egyetem, Kémiai laboratóriumok, India

A Ca fontossága a növény táplálkozása szempontjából közismert. A Ca-nak a talajban jelenlevő összes megjelenési formája közül a kicserélhető alakban levő Ca a legfontosabb. Kicserélhető alakban a Ca főleg a talaj szervesanyagának és agyagásványainak felületén van jelen. Ebben a dolgozatban ismertetjük azon vizsgálatok eredményét, melyek néhány közönséges ásvány kalcium származékának kicserélhető kalcium ionjaival foglalkoznak abból a célból, hogy képet nyerjünk arról, mennyi kalcium cserélődik le a felületükről a talajrendszerben.

ALLAWAY [1] megkísérelte különböző agyagásványokban levő kalcium kicserélhetőségének tanulmányozását oly módon, hogy meghatározta, mennyire hozzáférhető az a növények számára. Kalciumra vonatkozóan úgy találta, hogy a hozzáférhetőségi fokok sorrendje kaolinit > illit > montmorillonit volt. MARSHALL [2] agyagásványok által adszorbeált kationok ionizációjával foglalkozó munkája során (1949) úgy találta, hogy különböző agyagásványok esetében a kationok relatív kicserélhetőségében különbség van. Általánosságban megállapították, hogy a kicserélhetőség könnyebbé válik az ionizáció fokának növekedésével, mégpedig egyenes arányban.

Kísérleti rész

Az agyagásvány mintákat néhai MITRA [3] gyűjteményéből kaptuk. Ő annakidején röntgen-sugár analízis segítségével azonosította a mintákat.

Kalcium származékok készítése

Kalciumklorid telített, vizes oldatát készítettünk el, CO_2 mentes víz felhasználásával. Minden egyes ásványból 50 g-ot külön-külön egy Winchester-palackba tettünk és a CaCl_2 oldatából 200—200 ml-t adtunk hozzá. A mintákat három napig állni hagytuk, mialatt rendszeres időközönként felráztuk őket. Ezután a felszínen levő folyadékot leöntöttük és a szilárd anyagot desztillált vízzel dekantáltuk. Az ülepitési és víz-hozzáadási eljárást esetenkénti rázással még két napig folytattuk, aztán addig mostuk őket desztillált vízzel, amíg az összes klorid ionok ki nem mosódtak. A végső mosás (tisztítás) egy percenként 15 000 fordulatszámu Sharples-féle szupercentrifuga segítségével történt. Ezután a szilárd tömeget kivettük és 100°C -on szárítószekrényben kiszáritottuk. A szilárd anyagot azután exsikkátorban tároltuk.

A kicserélhető kalcium kivonása ammónium acetáttal

A kapott anyagot (származékokat) elektromos mozsár segítségével finoman porítottuk, 100 mesh lyuknagyságú szitán átszitáltuk és exsikkátorban tároltuk, nehogy nedvességet vegyen fel a levegőből. Az ásványokból 6,25 g-ot főzőpohárba tettünk és különböző töménységű ammónium acetátból 150 ml-t adtunk hozzájuk. A különböző koncentrációjú ammónium acetát oldatoknak a pH-ja a következő volt: 1,0 N (7,0 pH); 0,5 N (6,95 pH); 0,25 N (6,90 pH); 0,125 N (6,87 pH); és 0,0625 N (6,85 pH). Az egész tömeget egyszer-egyszer felkevertük, majd egy éjszakán át 30 °C-on állni hagytuk. Következő nap Whatman No. 44 szűrőpapíron átszűrjük a mintákat és a megfelelő ammónium acetát oldattal mostuk tovább. A szűrletet végül mérőlombikban 500 ml-re egészítettük ki. A szűrlet 100 ml-ét kvarc tálkába tettük és szárazra pároltuk. A maradékot 5–10 percen át tovább melegítettük homokfürdőn, hogy az ammónium acetát elroncsolódjon. Ezután 4 ml cc. sósavval és 15 ml vízzel kezeltük. Vízfürdőn addig melegítettük, míg tökéletesen feloldódott, aztán teljes egészében főzőpohárba vittük át. Az oldatból először a vasat, alumíniumot és mangánt távolítottuk el, (5 ml 8%-os ammónium perszulfát és 10 ml 1 : 1 arányú ammónia oldat segítségével), majd a kalciumot térfogatosan meghatároztuk a szokásos permanganátos módszerrel.

A kísérleti adatok értékelése

A táblázatokból kitűnik, hogy a felszabadított kalcium mennyisége a kimosásra használt ammónium acetát oldat koncentrációjától függ. Hígabb ammónium acetát oldatok esetén kevesebb kalcium szabadult fel a megfigyelések szerint. Fontos azonban megjegyezni azt, hogy a felszabadított kalcium nem egyenesen arányos az ammónium acetát koncentrációjával. Ha a mosó-oldat koncentrációja növekszik, a felszabadított Ca^{2+} mennyisége is nő és az alkalmazott ammónium acetát oldat koncentrációjának rohamos növekedése esetén állandóvá válhat.

Amint az 1. táblázatból látható, a kalcium ionok legnagyobb mértékű felszabadulása Ca-montmorillonitból (kashmiri bentonit) történik. A kalcium ionok felszabadulásának sorrendje a vizsgálatok alapján a következő:

Montmorillonit (kashmiri bentonit) > montmorillonit (wyomingi bentonit) > mysorei vermiculit > montanai vermiculit > bihari kaolinit > montmorillonit (Nyugat bengáliai bentonit) > georgiai attapulgit > rajasthani biotit > georgiai kaolinit > montmorillonit (Hathi-ki-Dhani, rajasthani bentonit) > ajmeri vermiculit > ajmeri szódaföldpát > kanadai biotit > ajmeri káliföldpát > montmorillonit (Bisala, rajasthani bentonit) > jhansi-i pyrophyllit > new yorki talkum > carolinai pyrophyllit.

Az eredmények azt mutatják, hogy különböző ásványok esetében különbözik a felszabadult kalcium mennyisége, de általában a következő csoportokba sorolhatjuk őket:

1. Vannak esetek, ahol a felszabadult kalcium mennyisége megközelítőleg egyenlő a kation kicserélődési kapacitással, vagy az összes kicserélhető kationnal (kaolinit, biotit, káliföldpát, attapulgit és talkum).

2. Vannak esetek, ahol a felszabadult kalcium mennyisége egyenlő az ásványban levő kicserélhető (Ca + Mg) összegével (Bentonit).

1. táblázat

A Ca-ionok kicserélődése NH_4 -ionokkal a különböző Ca-agyagásvány származékokban

Ca-agyagásvány-származékok	(2)				
	Semleges NH ₄ -acetát oldat normalitása				
	1,00	0,50	0,25	0,125	0,0625
	(3)				
	Hozzáadott ammónium mg eé/100 g				
4000	2000	1000	500	250	
(4)					
Kicserélődött Ca-ion mg eé/100 g					
I. <i>Ca-montmorillonitban</i>					
a) Kashmiri bentonitból készített	106,45	92,80	76,75	57,90	35,40
b) Nyugat-bengáliai bentonitból készített	40,85	35,90	30,45	24,70	18,55
c) Rajasthani (Bisala) bentonitból készített	22,30	18,55	14,85	10,65	6,70
d) Rajasthani (Hathi-ki-Dhani) bentonitból készített	28,45	24,70	20,50	16,10	11,15
e) Wyomingi bentonitból készített	56,95	47,05	34,65	23,50	12,40
II. <i>Ca-pyrophyllitben</i>					
f) Jhansii pyrophyllitből készített	22,30	18,80	15,10	11,65	7,45
g) Carolinai pyrophyllitből készített	17,35	14,85	12,15	9,15	5,70
III. <i>Ca-talkumban</i>					
h) New Yorki talkumból készített	18,55	16,10	13,10	9,70	6,20
IV. <i>Ca-kaolinitben</i>					
i) Al bihari Ca kaolinitből készített	42,05	35,90	29,70	23,00	15,35
j) Georgiai kaolinitből készített	32,20	28,20	24,75	20,30	14,85
V. <i>Ca-biotitban</i>					
k) Rajasthani biotitból készített	33,40	28,95	24,75	20,50	15,10
l) Ontariói (Kanada) biotitból készített	24,25	21,55	18,55	14,85	11,15
VI. <i>Ca-vermiculitban</i>	o				
m) Ajmeri vermiculitból készített	27,25	23,50	19,80	15,60	10,65
n) Mysorei vermiculitból készített	49,50	43,30	37,15	29,70	23,50
o) Montanai vermiculitból készített	42,10	37,15	31,45	25,25	17,35
VII. <i>Ca-szódaföldpátban</i>					
p) Ajmeri szódaföldpátból készített	24,75	21,30	17,35	12,85	7,90
VIII. <i>Ca-kálföldpátban</i>					
r) Ajmeri kálföldpátból készített	23,50	20,30	17,35	14,15	6,20
IX. <i>Ca-attapulgitban</i>					
s) Georgiai attapulgitból készített	34,65	29,70	24,50	19,80	13,60

3. Vannak esetek, ahol a felszabadult kalcium mennyisége nagyobb, mint a kation kicserélődési kapacitás (nátriumföldpát).

4. Vannak esetek, ahol a felszabadult kalcium mennyisége nem egyenlő az ásványban levő Ca + Mg összegével, ill. a kation kicserélődési kapacitással (vermiculit, pyrophyllit).

Világos, hogy az első csoportba tartozó ásványok esetében a kalcium-kloriddal történő kezelés során az összes kation kicserélődik. Az összes kalcium kicserélhető formában kötődik meg és az ammónium acetáttal történő kimosás hatására ismét felszabadul.

Bentonitokban azonban csak a kétértékű fémeket helyettesíti kalcium, az egyértékű ionokra (mint pl. Na^+ és K^+) a kalciumklorid nincs hatással. Úgy találtuk tehát, hogy ammónium acetátos kezelés hatására a felszabadult kalcium mennyisége megközelítően egyenlő az eredeti ásványban levő kicserélhető (Ca + Mg) összegével.

2. táblázat

Az agyagásványok kation kicserélődési kapacitása, összes kicserélhető kationja, valamint kicserélhető Ca és Mg tartalma (mgé./100 g)

(1) Ásvány	(2) Kicserélhető Ca	(3) Kicserélhető Mg	(4) Kation kicserélődési kapacitás	(5) Összes kicserélhető kation
a) Bentonit (Kasmír)	77,48	28,61	112,78	109,20
n) Vermiculit (Mysore)	28,00	25,58	105,78	52,80
e) Bentonit (Wyoming)	36,40	21,10	90,15	88,65
k) Biotit (Rajasthan Hathikihani)	11,60	19,54	78,24	58,60
o) Vermiculit (Montana)	20,00	14,94	76,25	39,20
c) Bentonit (Rajasthan, Bisala)	5,60	13,22	72,34	70,58
m) Vermiculit (Ajmer)	24,48	12,07	72,34	38,45
s) Attapulgit (Georgia)	14,40	24,71	49,56	38,00
b) Bentonit (Ny. Bengália) ..	20,40	16,68	45,56	40,80
z) Kaolinit (Bihar)	29,20	13,97	41,68	44,35
j) Kaolinit (Georgia)	12,00	16,67	30,67	33,60
d) Bentonit (Rajasthan)	11,20	14,37	30,28	32,56
l) Biotit (Kanada)	8,00	10,63	25,28	27,95
r) Kálföldpát (Ajmer)	8,00	10,63	23,58	14,76
f) Pyrophyllit (Jhansi)	7,20	12,36	22,45	19,60
h) Talkum (New York)	3,20	8,91	22,44	21,53
g) Pyrophyllit (Carolina)	3,20	10,92	18,56	15,40
p) Szódaföldpát (Ajmer)	4,40	10,35	16,58	15,60

A 3. és 4. csoport esetében nem lehetséges a kicserélődés mechanizmusának közvetlen magyarázata. Bizonyos esetekben a kalcium mennyisége még a kation kicserélődési kapacitásánál is nagyobb (nátriumföldpát). Vermiculit és pyrophyllit esetében pedig úgy tűnik, hogy nincs mennyiségi összefüggés az eredeti ásvány kation kicserélődési kapacitása és a Ca-származékból felszabadult Ca^{2+} mennyisége között. Ily módon vermiculitok esetében a Montanából származó Ca-származék mintából több Ca^{2+} szabadult fel, mint a kation kicserélődési kapacitás ill. az eredeti ásvány kicserélhető (Ca + Mg)-ja. Másrészt a két indiai vermiculit minta esetében a kation kicserélődési kapacitás, ill. a kicserélhető (Ca + Mg) mennyisége nagyobb, mint a Ca-származékból felszabadult Ca^{2+} mennyisége.

Összefoglalás

Kalcium ionok kicserélődését tanulmányoztuk különböző koncentrációjú ammónium acetát oldatokkal 18 agyagásvány kalcium származékaiban. Úgy találtuk, hogy a különböző kalcium származékokból a kalcium ionok felszabadulásának a sorrendje a következő: Kashmiri bentonit > wyomingi bentonit > mysorei vermiculit > montanai vermiculit > bihari kaolinit > nyugat-bengáliai bentonit > georgiai attapulgit > rajasthani (Hathi-ki-Dhani) biotit > georgiai kaolinit > rajasthani bentonit > ajmeri vermiculit > ajmeri szódaföldpát > kanadai (Ontario) biotit > ajmeri kálföldpát > rajasthani (Bisala) bentonit > jhnasi-i pyrophyllit > new yorki talkum > carolinai pyrophyllit

Érkezett: 1964. május 24.

Irodalom

- [1] ALLAWAY, W. H.: Availability of replaceable calcium from different types of colloids as affected by degree of calcium saturation. *Soil Sci.* **59**, 207—217. 1945.
- [2] MARSHALL, C. E.: The colloid chemistry of the silicate minerals. Acad. Press. New York. 1949.
- [3] MITRA, S. P.: Indian Soc. Soil Sci. Bull. No. 4. 41. 1942.

Изучение обмена ионов кальция в кальциевых продуктах разложения глинистых минералов

С. К. ДЕ и Р. К. ЯИН

Лаборатория химии Аллахабадского Университета, Индия

Резюме

Изучали обмен ионов кальция, полученных из 18 глинистых минералов, путем обработки последних раствором ацетата аммония различной концентрации. Нашли, что очередность освобождения кальция из кальцисодержащих продуктов следующая: Кашмирский бентонит > виомингский бентонит > мейсореиский вермикулит > монтанайский вермикулит > бихарский каолинит > западно-бенгальский бентонит > георгийский аттапульгит > раяштханский (Хати-ки-Дани) биотит > георгийский каолинит > раяштханский бентонит > аймерский вермикулит > аймерский полевой шпат > канадский (онтарийский) биотит > аймерский калийный полевой шпат > раяштханский бентонит > йхнаский пирофиллит > ньюйоркский тальк > каролинский пирофиллит.

Табл. 1. Обмен Ca^{2+} с NH_4^+ в различных веществах, содержащих кальций. (1) Вещества, содержащие кальций. (2) Нормальность нейтрального раствора ацетата аммония. (3) Прибавленный аммоний мг. экв./100 гр. (4) Обменный кальций в мг. экв./100 гр. I. В Са-монтмориллоните. II. В Са-пирофиллите. III. В Са-тальке. IV. В Са-каолините. V. В Са-биотите. VI. В Са-вермикулите. VII. В Са-полевоом шпате. VIII. В Са-калийном полевоом шпате. IX. В Са-аттапульгите. Бентонит: а—е, пирофиллит: f—g., тальк: 0, каолинит: i—j, биотит: k—l, вермикулит: m—o, полевой шпат: p, калийный полевой шпат: r, аттапульгит: S.

Табл. 2. Емкость поглощения, сумма обменных катионов и содержание обменного Са и Mg в мг./100 гр. почвы. (1) Обозначения глинистых минералов см. в таблице № 1. (2) Обменный кальций. (3) Обменный магний. (4) Емкость поглощения. (5) Сумма обменных катионов.

A Study of the Exchange of Calcium Ions from Calcium-Derivatives of Clay Minerals

S. K. DE and R. K. JAIN

Chemical Laboratories, University of Allahabad, India

Summary

Exchange of calcium ions from calcium derivatives of eighteen clay minerals has been studied with different concentrations of ammonium acetate. The release of calcium ions from the different Ca-derivatives are found to be of the order: Kashmir bentonite, Wyoming bentonite, Mysore vermiculite, Montana vermiculite, Bihar kaolinite, West Bengal bentonite, Georgia attapulgit, Rajasthan (Hathi-ki-Dhani) giotite, Georgia kaolinite, Rajasthan bentonite, Ajmer vermiculite, Ajmer sodafeldspar, Canada biotite, Ajmer potashfeldspar, Rajasthan (Bisala) bentonite, Jhansi pyrophyllite, New York talc, Carolina pyrophyllite.

Table I. Exchange of Ca^{2+} in different Ca-derivatives. (1) Ca-derivatives. (2) Normality of neutral $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ solution. (3) Ammonium added (m. e./100 g.). (4) Calcium exchange (m. e./100 g.). I. In Ca-montmorillonite. II. In Ca-pyrophyllite. III. In Ca-talc. IV. In Ca-kaolinite. V. In Ca-biotite. VI. In Ca-vermiculite. VII. In Ca-sodafeldspar. VIII. In Ca-potashfeldspar. IX. In Ca-attapulgit. Bentonite: a-e; poryphyllite: f-g; talc: h, kaolinite: i-j; biotite: k-l; vermiculite: m-o; sodafeldspar: p; potashfeldspar: r; attapulgit: s.

Table I. Base exchange capacity, total exchangeable cations exchangeable calcium and exchangeable magnesium of clay minerals. (m. e./100 g.). (1) Mineral (a-s as table 1.). (2) Exchangeable Ca. (3) Exchangeable Mg. (4) Base exchange capacity. (5) Total exchangeable cations.